

AN - 1981-42360D [24]

TI - Polyoxyethylene fibrid prodn. esp. for paper mfr. - by flash evapn. from alcohol-water mixt. into low pressure zone

DC - A25 F01 F09 G02 L02

PA - (FARH) HOECHST AG

IN - CHERDRON H

NP - 8

NC - 13

PN - EP--29572 A 19810603 DW1981-24 Ger *

AP: 1980EP-0107133 19801118

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE2947490 A 19810604 DW1981-24

JP56134212 A 19811020 DW1981-48

AP: 1980JP-0163459 19801121

EP--29572 B 19840613 DW1984-25 Ger

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE3068248 G 19840719 DW1984-30

CA1176395 A 19841016 DW1984-46

US4493751 A 19850115 DW1985-05

AP: 1982US-0416154 19820909

JP89057166 B 19891204 DW1990-01

PR - 1979DE-2947490 19791124

CT - BE-568524; DE1290040; DE2343543

IC - C08G-002/10 C08G-004/00 D01D-005/11 D01F-006/66 D21H-005/20

AB - EP--29572 A

Polyoxymethylene fibrids are claimed having reduced specific viscosity 0.4-2 dl/g, specific surface 50-200 (70-110) sq.m/g and Schopper-Riegler degree of grinding 30-80 (40-70) deg. SR. The polyoxymethylene fibrids are produced by flash-evaporating a superheated polymer soln. through a jet into a low pressure zone. Novelty consists in using a solvent mixt. contg. 50-95 (55-90) wt.% 1-4C alcohol and 5-50 (10-45) wt.% water.

The fibrids, opt. mixed with other fibres, are used in paper mfr. (claimed), e.g. for wall-papers, filters, labels, cardboard. Other uses includes non-woven

fabrics, thickeners in cold bitumen, paints, plaster, adhesives and in sealing and coating compsns. contg. unsaturated polyesters, epoxy resins, bitumen pastes and PVC plastisols. The fibrils have hydrophilic surfaces and are easily dispersed in water. Fibrils are obtd. directly and need no cutting. Pure polyoxymethylene fibrid paper is strong, e.g. having tensile strength 2-15 (4-20) esp. 7-17 N/sq.mm for sheets of 160 g/sq.m.

MC - CPI: A05-H02 A11-C05 A12-S05E F02-C01 F05-A06C G02-A03 G03-B02 L02-D10 L02-D14

UP - 1981-24

UE - 1981-24; 1981-48; 1984-25; 1984-30; 1984-46; 1985-05; 1990-01

⑧ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

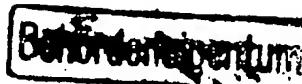
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
⑪ DE 29 47 490 A 1

⑥ Int. Cl. 3:
D 01 F 6/88
D 21 H 5/20

⑪ Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:
Cherdron, Prof. Dr., Harald, 6201 Naurod, DE; Gordon,
Wolfgang, Dr., 6238 Hofheim, DE; Kloos, Friedrich, Dr.,
6500 Mainz, DE



DE 29 47 490 A 1

④ Polyoxymethylenfibride und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 29 47 490 A 1

PATENTANSPRÜCHE

1. Polyoxymethylenfibre mit einer reduzierten spezifischen Viskosität von 0,4 und 2,0 dl/g⁻¹, einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 200 m²/g und einem Mahlgrad von 30 bis 80°SR.
5
2. Polyoxymethylenfibre nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche 70 bis 110 m²/g beträgt.
- 10 3. Polyoxymethylenfibre nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlgrad zwischen 40 und 70°SR liegt.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenfibriden durch Flash-Verdampfung einer überhitzten Lösung des Polymeren durch eine Düse in eine Zone niedrigen Druckes, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von 50 - 95 Gew.-% eines niederen Alkohols mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser verwendet wird.
20
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Methanol oder Isopropanol zum Einsatz kommt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von 55 - 90 Gew.-% eines niederen Alkohols und 10 - 45 Gew.-% Wasser benutzt wird.
7. Verwendung der Polyoxymethylenfibre, gemäß Anspruch 1 bis 3, ggf. in Abmischung mit anderen Faserstoffen, zur Herstellung von Papier.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Polyoxymethylenfibride und Verfahren zu ihrer Herstellung

Unter Fibriden versteht man in Längsrichtung orientierte Fäserchen mit zellstoffähnlicher Struktur, d.h. mit endlicher, aber uneinheitlicher Länge, unregelmäßiger Dicke, zerklüfteter Oberfläche und hohem Verzweigungsgrad.

5 Durch ihre Struktur sind sie u.a. gut für die Papierherstellung geeignet.

Die Herstellung solcher Fibride wird z.B. in der DE-PS 1.290.040 beschrieben. Danach werden zunächst Plexusfäden hergestellt, diese dann in Stapellängen zerschnitten, die Stapelfaserteilchen in einer Flüssigkeit suspendiert und die in Suspension befindlichen Teilchen in an sich bekannter Weise zerfasert. Als Plexusfaden wird hier ein fadenartiges Erzeugnis aus einem kristallinen Kunststoff mit einem von tunnelartigen Kanälen und Hohlräumen praktisch freien dreidimensionalen Netzwerk aus vielen molekular orientierten film- bzw. bandartigen Fibriden von weniger als 2 μ Dicke bezeichnet, die sich der Länge nach in regellosen Abständen miteinander vereinigen und voneinander trennen und vorzugsweise in Richtung der Längsachse orientiert sind.

25 Diese Plexusfäden und deren Herstellung sind in der belgischen Patentschrift 568.524 näher beschrieben. Zur Herstellung der Plexusfäden wird dabei eine unter ihrem autogenen oder höherem Druck stehende Lösung eines synthetischen Polymeren bei einer oberhalb des bei normalem Druck gemessenen Siedepunkt des Lösungsmittels liegenden Temperatur durch eine Öffnung in einen unter niedrigerem Druck stehenden Raum ausgepreßt. Man bezeichnet diese Herstellung von Plexusfäden auch als 30 Flash-Spinnen oder Entspannungs-Spinnen.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 2-3

Auch aus Polyoxymethylen kann man auf diesem Weg
Plexusfäden herstellen und dann zu Fibriiden zerfasern.
Als Lösungsmittel zur Herstellung der Plexusfäden
werden in der BE-PS 568 524 aprotische Lösungsmittel
5 und zwar Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Acetonitril
und Methyläthylketon verwendet. Wie Versuche gezeigt
haben, entstehen selbst bei äußerst niedrigen Polymer-
konzentrationen z.B. von 1 Gew.-% im Methyläthylketon
keine Fibriide, sondern ausschließlich Plexusfäden.
10 Da Plexusfäden zur Papierherstellung ungeeignet
sind, müssen sie nach der besagten DE-PS 1.290.040
in einem zweiten Verfahrensschritt zu Fibriiden verar-
beitet werden, wodurch das Verfahren aufwendig wird.
Die so erhaltenen Polyoxymethylenfibriide besitzen
15 insbesondere eine relativ geringe spezifische Oberfläche
sowie einen geringen Mahlgrad und die daraus herge-
stellten Papiere weisen relativ geringe Festigkeiten auf.
Bei der Fällung von Polyoxymethylen aus seinen Lösungen
20 durch Unterkühlen der Lösung oder durch Austragen in
Fällungsmittel werden ebenfalls fasrige Produkte er-
halten (vgl. DE-AS 1.241.116). Daraus können jedoch keine
Papiere mit befriedigenden Eigenschaften hergestellt
25 werden, da diese Fasern sehr kurz und dick sind und
durch zweidimensionale folienartige Gebilde stark ver-
unreinigt sind.
Aus der japanischen Patentanmeldung 71 41 110 ist es
30 schließlich auch bekannt, daß man durch Ausröhren einer
unterkühlten Polyoxymethylenlösung Fasern erhält. Dieses
Verfahren ist aber zu langwierig und auch wegen seiner
niedrigen Ausbeute für ein technisches Verfahren nicht ge-
eignet.
35 Die Aufgabe vorliegender Erfindung bestand nun darin,
Polyoxymethylen-Fibriide und ein Verfahren zu deren
Herstellung bereitzustellen, welche die Nachteile des
Standes der Technik und insbesondere vorstehend genannte

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 3/4.

Nachteile nicht oder zumindestens weitgehend nicht besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyoxymethylen-Fibride mit einer reduzierten spezifischen Viskosität von 0,4 und 2,0 $\text{dl} \times \text{g}^{-1}$, vorzugsweise 0,6 bis 1,20 $\text{dl} \times \text{g}^{-1}$ (gemessen in Butyrolacton, das 2 Gew.-% Diphenylamin enthält, bei 140°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml), einer spezifischen Oberfläche (nach BET mit Argon) von 50 bis 200 m^2/g , vorzugsweise 70 bis 110 m^2/g und einem Mahlgrad nach Schopper-Riegler) von 30-80° SR, vorzugsweise 40 bis 70° SR.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen-Fibriden durch Flash-Verdampfung einer überhitzten Lösung des Polymeren durch eine Düse in eine Zone niedrigen Druckes, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von 50-95 Gew.-% eines niederen Alkohols mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser verwendet wird.

Als Material zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fibriden eignen sich die bekannten Polyoxymethylene. Darunter seien Homopolymerisate des Formaldehyds oder eines cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, z.B. Trioxan verstanden, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch, z.B. durch Verätherung oder Veresterung gegen Abbau stabilisiert sind.

Weiterhin umfaßt der Begriff Polyoxymethylene erfindungsgemäß auch Copolymeren des Formaldehyds oder eines cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise Trioxan, wobei die Copolymeren neben Oxymethyleneinheiten in der Hauptvalenzkette Oxyalkyleneinheiten mit mindestens zwei, bevorzugt zwei bis acht und speziell zwei bis vier benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen und primäre Alkoholendgruppen besitzen. Der Comonomeren-

130023/0170

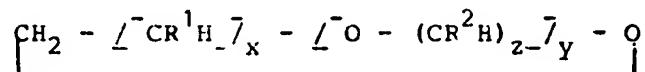
ORIGINAL INSPECTED

- 4-5 -

anteil in den Copolymeren beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,7 - 5 Gew.-%.

5 Als Verbindungen, die für die Copolymerisation mit Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise Trioxan, geeignet sind, werden vor allem cyclische Äther, vorzugsweise mit 3, 4 oder 5 Ringgliedern und/oder vom Trioxan verschiedene cyclische
10 Acetale, vorzugsweise Formale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6 oder 7 Ringgliedern und/oder lineare Polyacetale, vorzugsweise Polyformale verwendet.

Als Comonomere für Trioxan sind besonders Verbindungen
15 der Formel



20 geeignet, in der (A) R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 - 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten und (a) x gleich 1, 2 oder 3 und y gleich Null ist oder (b) x gleich Null, y gleich 1, 2 oder 3 und z gleich 2 ist
25 oder (c) x gleich Null, y gleich 1 und z gleich 3, 4, 5 oder 6 ist, oder (B) R^1 einen Alkoxyethylrest mit 2 - 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenoxyethylrest bedeutet, wobei x gleich 1 und y gleich Null oder y und z gleich 1 ist und R^2 die oben-
30 genannte Bedeutung hat.

Als cyclische Äther werden vor allem Epoxide z.B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Oxacyclobutan und Phenylglycidyläther eingesetzt.

35 Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen α, ω -Diolen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlen-

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

stoffatomen, deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z.B. Glykolformal (1,3-Dioxolan), Propandiolformal (1,3-Dioxan), Butandiolformal (1,3-Dioxepan), und Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan) sowie 4-Chlormethyl-1,3-dioxolan und Hexandiolformal (1,3-Dioxonan). Auch ungesättigte Formale wie Butendiolformal (1,3-Dioxacyclohepten-5⁷) kommen in Frage.

10 Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder Copolymeren der vorstehend definierten cyclischen Acetale als auch lineare Kondensate aus aliphatischen oder cycloaliphatischen α, ω -Diolen mit aliphatischen Aldehyden oder Thioaldehyden, vorzugsweise Formaldehyd.

15 Insbesondere werden Homopolymeren linearer Formale von aliphatischen α, ω -Diolen mit 2-8, vorzugsweise 2-4 Kohlenstoffatomen verwendet, z.B. Poly(1,3-dioxolan), Poly-(1,3-dioxan) und Poly-(1,3-dioxepan).

20 Als zusätzliche Comonomere für Trioxan werden gegebenenfalls noch Verbindungen mit mehreren polymerisierbaren Gruppen im Molekül, z.B. Alkylglycidylformale, Polyglykoldiglycidylether, Alkandioldiglycidylether oder Bis(alkantriol)-triformale, verwendet, und zwar in einer Menge von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge. Derartige zusätzliche Comonomere sind beispielsweise in der DE-AS 2.101.817 beschrieben.

25 30 Die Werte für die reduzierte spezifische Viskosität (RSV-Werte) der erfundungsgemäß eingesetzten Polyoxy-methylene und damit auch der daraus erhaltenen Fibriden liegen im allgemeinen zwischen 0,4 und 2,0 $\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,20 $\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (gemessen in Butyrolacton, das 2 Gew.-% Diphenylamin enthält, bei 140°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml).

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 6 -

Die Kristallitschmelzpunkte der Polyoxyethylene liegen im Bereich von 140 - 180°C, vorzugsweise 150°C bis 170°C und ihre Dichten zwischen 1,38 und 1,45 g·ml⁻¹, vorzugsweise 1,40 und 1,43 g·ml⁻¹ (gemessen nach DIN 53 479).

5

Verwendet man Polymere mit einem niedrigeren RSV-Wert als vorstehend angegeben, so entstehen zwar auch Fibride; sie werden allerdings relativ kurz und sind in zunehmenden Maße mit nichtfaserigen Anteilen vermengt.

10

Durch den RSV-Wert des Polymeren können somit die Faserlänge, der Schlankheit- und der Verästelungsgrad der Fibride gesteuert werden, so daß die bevorzugten Bereiche von dem Einsatzgebiet der Fibride abhängen. Bei höheren RSV-Werten als den ohigen wächst die Gefahr des Entstehens von Plexusfäden oder von überwiegend zweidimensionalen, folienartigen Gebilden.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise binären oder ternären Oxyethylen-Copolymeren werden in be-

20

kannter Weise durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschrift 30 27 352). Als Katalysatoren werden hierbei beispiels-

25

weise Lewissäuren, z.B. Bortrifluorid und Antimon-pentafluorid, und Komplexverbindungen von Lewissäuren, vorzugsweise Ätherate, z.B. Bortrifluoriddiethyl-ätherat und Bortrifluorid-di-tert.-butyl-ätherat, verwendet. Ferner sind geeignet Protonensäuren, z.B.

30

Perchiorsäure, sowie salzartige Verbindungen, z.B. Tri-phenylmethylhexafluorophosphat, Triethyloxoniumtetra-fluoroborat oder Acetylperchlorat. Die Polymerisation kann in Masse, Suspension oder Lösung erfolgen. Zur Entfernung instabiler Anteile werden die Copolymeren zweckmäßiger-

35

weise einem thermischen oder hydrolytischen kontrollierten, partiellen Abbau bis zu primären Alkoholendgruppen unterworfen (vgl. US-Patentschriften 31 03 499 und 32 19 623).

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Die erfindungsgemäß verwendeten Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden ebenfalls in bekannter Weise durch katalytisches Polymerisieren des Monomeren hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschriften 27 68 994 und 2.989.505).

Die erfindungsgemäßen Fibride weisen eine unregelmäßige Länge auf, die zumeist bei etwa 0,1 bis 5 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm liegt. Der Querschnitt ist ebenfalls unregelmäßig in Form und Größe; der scheinbare Durchmesser liegt überwiegend bei etwa 1 bis 200 μm , vorzugsweise 2 bis 50 μm .

Da die erfindungsgemäßen Fibride stark verzweigt sind, besitzen sie auch eine hohe spezifische Oberfläche (nach BET mit Argon) von 50 bis 200 m^2/g , vorzugsweise 70 bis 110 m^2/g , wobei die Proben vorher durch Gefriertrocknung getrocknet werden. Auch der Mahlgrad liegt dementsprechend hoch und beträgt 30 bis 80° SR, vorzugsweise 40 bis 70° SR. Die Bestimmung des Mahlgrades erfolgt als Schopper-Riegler-Wert nach Merkblatt V/7/61 (Alte Fassung 107) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure (ausgegeben am 1.Juli 1961).

Als indirektes Maß für die Faserlängenverteilung dient weiterhin die Faserklassierung in dem Faserklassiergerät nach Brecht Holl. In diesem Gerät werden 2 g Fasern für 10 min. mit Hilfe von Wasserstrahlen bei 0,5 bar Wasserdruk und einer pulsierenden Saugmembran (mit größtmöglichem Hub) nacheinander durch Siebe verschiedener Größe gespült. Angegeben wird der Rückstand auf den Sieben mit 1,2 mm, 0,4 mm und 0,12 mm Maschenweite sowie der Durchlauf in Prozent.

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibride besitzen hydrophile Oberflächeneigenschaften und sind daher - zumeist auch ohne Netzmittel - in Wasser leicht dispersierbar. Daraus hergestellte Filter haben verbesserte

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

adsorptive Eigenschaften. In Sonderfällen kann es auch zweckmäßig sein, durch Zusatz von geeigneten Hydrophobierungsmitteln hydrophobe Oberflächeneigenschaften zu erzeugen.

5

Aufgrund ihrer verzweigten Morphologie lassen sich die erfindungsgemäßen Fibride sehr gut in bekannter Weise, etwa wie in der DE-PS 1.290.040 beschrieben, zu Papier verarbeiten. Die Festigkeitseigenschaften dieser reinen 10 Polyoxymethylen-Papiere (Reißfestigkeit, initiale Naßfestigkeit, Oberflächenfestigkeit, Z-Reißfestigkeit, Falzzahl) liegen dabei über denen von entsprechenden Papieren gemäß Stand der Technik. So beträgt die Reißfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Fibriden auf 15 einem Rapid-Köthen Blattbildungsgerät hergestellten Papierblätter 2 bis 25 N/mm², vorzugsweise 4 bis 20 N/mm² und insbesondere 7 bis 17 N/mm², gemessen mit dem Instron-Prüfgerät bei einem Gewicht der Blätter von 160 g/m², einer Probenbreite von 15 mm, einer Dehnungsgeschwindigkeit von 10 mm/Min und einer Meßlänge von 100 mm. Die 20 Messungen werden bei 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % durchgeführt.

Auch in Mischung mit anderen Faserstoffen, wie Zellstoff, Cellulosefasern und Kunstfasern lassen sich ausgezeichnete Papiere herstellen, die in üblicher Weise geglättet, gestrichen, kaschiert und bedruckt 25 werden können. Auch die Festigkeitseigenschaften dieser Mischpapiere sind wesentlich höher als die vergleichbarer 30 Papiere aus bekannten Polyoxymethylenfibriden.

Die erfindungsgemäßen POM-Fibride können beispielsweise für Tapeten, Filter, Etiketten, Diagrammpapiere und andere Spezialpapiere etc. eingesetzt werden. Auch auf Kartonmaschinen sind die 35 Polyoxymethylenfibride verarbeitbar, wobei die resultierenden Pappen eine ausgezeichnete Resistenz gegen Wasser haben. Ferner sind die erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibride in Non-Wowens einsetzbar und können als Verdickungsmittel in Kaltbitumen, in Farben, Putzen, Kleb-

stoffen, Dichtungsmassen und Beschichtmaterialien auf Basis ungesättigter Polyester, Epoxidharzen, Bitumenpasten und PVC-Plastisolen verwendet werden.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für die Fibride wird die bekannte Flash-Verdampfung einer überhitzten und unter Druck stehenden Lösung des Polymeren in eine Zone niedrigen Druckes durchgeführt, wie sie beispielsweise in der BE-PS 568.524 beschrieben ist.

10 Hierzu stellt man zunächst eine vorzugsweise homogene Lösung des Polymeren her, wobei man je nach Herstellverfahren von trockenem oder lösungsmittelfeuchtem Pulver bzw. Granulat ausgehen kann und das Polymere 15 mit dem Lösungsmittel vermischt und beispielsweise in Druckautoklaven unter Rührung z.B. durch Dampfmantelheizung oder durch Einblasen von Dampf erhitzt. Falls die Polyoxytmethylene bei der Polymerisation bzw. dem sich daran anschließenden Stabilisierungs- und Aufarbeitungsverfahren als Lösung oder Suspension in einer 20 Alkohol/Wasser-Mischung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung anfallen, so kann diese auch direkt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden:

25 Erfindungsgemäß wird - wie bereits offenbart - als Lösungsmittel eine Mischung von 50 - 95 Gew.-% eines niederen Alkohols mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, eingesetzt. Als niedere Alkohole kommen hierfür 30 beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol oder t-Butanol oder Gemische dieser Alkohole in Frage. Bei Verwendung von höheren Alkoholen mit mehr als 4 C-Atomen, beispielsweise n-Hexanol entstehen zwar auch Fibride, jedoch ist dann die erforderliche 35 Temperatur zur Herstellung der Lösung relativ hoch. Bevorzugt werden Methanol und Isopropanol eingesetzt.

130023/0170

ORIGINAL. INSPECTED

2947490

- 19 - M.

Das Mischungsverhältnis von Alkohol und Wasser ist für die Fibridherstellung von wesentlicher Bedeutung. Verwendet man z.B. weniger als 50 Gew.-% des niederen Alkohols und mehr als 50 Gew.-% Wasser, so entstehen 5 leicht Plexusfäden. Diese Grenze zwischen der Entstehung von Fibriden und Plexusfäden ist allerdings nicht scharf und lässt sich noch in gewissem Umfange durch die Wahl der Temperatur und der Konzentration der Lösung, durch die Wahl des Molekulargewichtes und der Dimensionierung 10 der Düse sowie der Höhe des Druckes in der Entspannungszone beeinflussen. Mit steigender Temperatur, sinkender Polymer-Konzentration und sinkendem Molekulargewicht sowie mit steigendem Verhältnis von Länge/Durchmesser 15 der Düse und sinkendem Druck in der Entspannungszone verschiebt sich diese Grenze etwas zur wasserreichereren Seite. Verwendet man mehr als 95 % des niederen Alkohols und weniger als 5 % Wasser, so wird die erforderliche Lösetemperatur zumeist unwirtschaftlich hoch. Bevorzugt wird eine Mischung aus 45-10 Gew.-% Wasser und 55-90 20 Gew.-% niederer Alkohol.

Die Konzentration des Polymeren in dem Lösungsmittelgemisch beträgt in der Regel zwischen 10 und 300 g pro Liter Lösung, vorzugsweise zwischen 50 und 200 g 25 pro Liter. Geringere Konzentrationen sind in der Regel unwirtschaftlich, da sie einen hohen Lösungsmittelumlauf erfordern; höhere Konzentrationen beinhalten häufig die Gefahr der Bildung von Plexusfäden. Die obere Grenze der Polymerkonzentration hängt dabei in gewissem 30 Umfang vom Molekulargewicht ab; je niedriger das Molekulargewicht, umso höher die zulässige Konzentration.

Die Temperatur der Lösung des Polyoxymethyleins hängt vom Molekulargewicht des Polymeren, der Art und Menge des 35 Comonomeren und von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Als untere Temperaturgrenze ist - soweit homogene Lösungen zum Einsatz kommen - die erforderliche Löse-temperatur anzusehen, während die obere Temperaturgrenze im wesentlichen nur durch wirtschaftliche Überlegungen begrenzt wird. Die Lösetemperatur ist für viele Beispiele bekannt und kann andernfalls leicht vom Fachmann aus bekannten Daten interpoliert oder experimentell ermittelt werden. In jedem Fall muß die Temperaturuntergrenze so liegen, daß bei den gewählten Druckbedingungen in der Entspannungszone eine für die Fibridbildung ausreichende Verdampfung erfolgt. Das ist in der Regel der Fall, wenn sie etwa 30°C oberhalb des Siedepunktes bei Normaldruck ist und gleichzeitig die Erstarrungstemperatur des Polymeren erreicht wird. Für die bevorzugten Alkohole in ihren bevorzugten Mischungsverhältnissen liegt der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 150 und 180°C.

Die Lösung steht in der Regel unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittelgemisches bei dieser Temperatur, jedoch kann er durch Inertgasdruck oder durch eine Pumpe beträchtlich erhöht werden. Im allgemeinen beträgt er zwischen 15 und 60 Bar, vorzugsweise zwischen 15 und 30 Bar.

Die Lösung kann neben den Polymeren noch Hilfsstoffe aus der Polymerisation enthalten, z.B. Zersetzungsprodukte der Katalysatoren für die kationische Polymerisation, die in der GB-PS 11 46 649, in den DE-OSen 15 95 705 und 15 95 668 sowie in den DE-ASen 1 199 504 und 1 175 882 beschrieben sind, oder basisch reagierende Verbindungen zur Entfernung instabiler Anteile bis zur primären Alkoholendgruppe (z.B. niedere tertiäre aliphatische Amine wie Triäthyl- oder Triäthanolamin oder eines sekundären Alkaliphosphats wie Dinatriumhydrogenphosphat (vgl. US-PSen 31 74 948, 32 19 623 und 36 66 714) sowie die entstehenden Umsetzungsprodukte, z.B. Methylal, Trioxan, Tetroxan, Ameisensäure und Methylformiat.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Ferner kann die Polymerisatlösung die verschiedensten bekannten Zusatzstoffe enthalten. Als solche kommen beispielsweise die üblichen Nukleierungsmittel in Betracht, welche die Kristallisation beschleunigen und mit 5 deren Hilfe die Morphologie der Fibride beeinflußt werden kann, wie z.B. verzweigte oder vernetzte Polyoxyethylene, Talkum oder Bornitrid (vgl. DE-PS 2.101.817, DE-OS 1940 132).

Weiterhin sind hier die bekannten Stabilisatoren gegen 10 den Einfluß von Wärme, Sauerstoff und/oder Licht zu nennen, wie sie etwa in der DE-OS 2.043.498 beschrieben sind. Insbesondere eignen sich hierzu Bisphenolverbindungen, Erdalkalisalze von Carbonsäuren sowie Guanidinverbindungen. 15 Als Bisphenolverbindungen werden hauptsächlich Ester von ein- oder zweifach mit einem, 1 - 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest kernsubstituierten einbasigen 4-Hydroxyphenylalkansäuren, die 7 - 13, vorzugsweise 7, 8 oder 9 Kohlenstoffatome enthalten, mit aliphatischen zwei-, drei- oder vierwertigen Alkoholen, die 2-6, vorzugsweise 20 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten, verwendet, z.B. Ester der α -(3-Tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-pentansäure, β -(3-Methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure, (3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure, 25 β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure oder (3,5-Di-isopropyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure mit Kthylenglykol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 1,1,1-Trimethyloläthan oder Pentaerythrit.

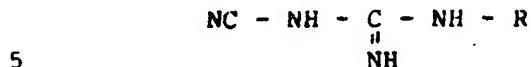
30 Als Erdalkalisalze von Carbonsäuren finden insbesondere Erdalkalisalze von aliphatischen, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen, ein-, zwei- oder dreibasigen Carbonsäuren mit 2 - 20, vorzugsweise 3 - 9 Kohlenstoffatomen Einsatz, z.B. die Calcium- oder Magnesiumsalze der 35 Stearinsäure, Rizinolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Äpfelsäure oder Zitronensäure.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 16-11.

Als Guanidinverbindungen kommen Verbindungen d r
Formel



in Betracht, in der R ein Wasserstoffatom, eine Cyano-
gruppe oder einen Alkylrest mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen
bedeutet, z.B. Cyanoguanidin, N-Cyano-N'-methyl-
10 guanidin, N-Cyano-N'-äthylguanidin, N-Cyano-N'-iso-
 propylguanidin, N-Cyano-N'-tert.-butylguanidin oder
 N,N'-Dicyanoguanidin. Die Guanidinverbindung wird ge-
gebenenfalls in einer Menge von 0,01 - 1, vorzugsweise
15 0,02 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einge-
setzt.

20 Ferner kann die Lösung auch noch andere Zusatzstoffe wie
bekannte Antistatika, Flammeschutzmittel oder Gleit- bzw.
Schmiermittel etc. enthalten.

25 Gefüllte Fibride sind erfindungsgemäß erhältlich, indem
mineralische Füllstoffe in der Polymerlösung gleich-
mäßig suspendiert werden und dann, wie beschrieben, verfahren
wird. Geeignete Pigmente sind dabei Titandioxid,
Calciumcarbonat, Talkum, Wollastonit, Dolomit, Silizium-
dioxid etc.

30 Gefärbte Polyoxymethylenfibride kann man dadurch er-
halten, daß man Farbstoffe in der Polymerlösung löst
oder dispergiert. Für manche Anwendungen ist auch der
Zusatz von optischen Aufhellern interessant.

35 Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der Polyoxy-
methylenfibride können der Lösung auch oberflächen-
aktive Mittel wie oxäthylierte Alkohole, Carbonsäuren
oder Amine, Alkansulfonate oder hydroxylgruppentragende
Polymere wie Polyvinylalkohol oder Carboxymethylzellulose
zugesetzt werden.

130023/0170

Die Polymerlösung wird dann durch eine oder mehrere Düsen gedrückt, deren Gestaltung (Größe, Form und Länge) zwar die Abmessungen der entstehenden Fibride beeinflussen und die aufgegebenen Konzentrationsgrenzen des Lösungsmittelgemisches etwas verändern kann, die jedoch nicht erfindungswesentlich ist. Geeignete Düsen sind beispielsweise in der BE-PS 568.524 beschrieben. Erwähnt seien hier einfache Düsen mit einem Durchmesser von beispielsweise 0,5 - 5 mm, und 0,1 bis 1000 cm Länge, konische Düsen mit vergleichbarem Ringspalt, sowie Zweistoffdüsen, wobei als Treibmedium Inertgase wie Stickstoff, Wasserdampf etc. oder Flüssigkeiten, z.B. überhitztes Wasser, verwendet werden kann.

15 Durch die Düse gelangt die Polymerlösung in eine Zone niedrigen Druckes, in der das Lösungsmittel ganz oder teilweise spontan verdampft. Es ist dabei auch möglich, die Lösung vor dem Austritt aus der Düse einer gesteuerten Druckentspannung zu unterwerfen, in dem man sie beispielsweise eine Kammer oder ein Rohr passieren lässt, das einen größeren Durchmesser als die Düsenaustrittsöffnung hat. Eventuell vorhandene Reste des niederen Alkohols können beispielsweise durch Wasserdampf entfernt werden. In der Regel ist die Zone niedrigen Druckes ein geschlossener Behälter, aus dem mit einer Pumpe die Lösungsmitteldämpfe abgezogen werden. Diese können nach Kondensation wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Der Druck in der Zone niedrigen Druckes beträgt zwischen 0,02 Bar und 2,0 Bar, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Bar.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

2947490

- 15 - 16.

Die Fibride werden anschließend mit bekannten mechanischen Methoden z.B. durch Absaugen, Zentrifugieren usw. von Großteil des nicht verdampften Lösungsmittels befreit, falls erforderlich mit Wasser gewaschen und dann entweder in feuchter Form den Anwendungen zugeführt oder mechanisch aufgelockert zu einer Dichte von 10 bis 200 g/l, vorzugsweise 30 bis 100 g/l und anschließend im heißen Gasstrom getrocknet.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Fibride direkt bei der Verdüngung entstehen und dadurch das umständliche und energieaufwendige Zweistufenverfahren, bestehend aus Herstellung unendlich langer Plexusfäden und nachträglicher Zerkleinerung, vermieden wird. Da die Plexusfäden eine hohe Dehnbarkeit haben, läßt sich die mechanische Zerkleinerung nur mit hohem Energieaufwand durchführen.

Dieser verfahrensmäßige Vorteil sowie die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibriden waren nicht vorhersehbar und sind daher als überraschend anzusehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

130023/0170

ORIGINAL INVENTION

- 16 - 17.

2947490

Beispiel 1

In einem Druckbehälter, der ein Volumen von 70 l hat und mit einem fünfblättrigen Mehrstufen-Impuls-Gegenstrom-Rührer versehen ist, werden 2 kg Copolymeres aus 98 Gew.-% Trioxan und 2 Gew.-% Äthylenoxid, das einen

5 RSV-Wert von 0,82 dl/g hat und 20 ml Triäthylamin in einem Gemisch aus 13 l Methanol und 7 l Wasser bei 160 °C unter Rührung aufgelöst. Mit Hilfe von Stickstoff wird ein Gesamtdruck von 30 Bar eingestellt. Nach Öffnung des Bodenventils fließt die Lösung durch eine Lochdüse von 1 mm Durchmesser und einer Länge von ca. 0,5 mm in den Gasraum eines geschlossenen Auffangbehälters mit 200 l Fassungsvermögen, der mit 40 l Wasser gefüllt ist und in dem eine Vakuumpumpe für einen Druck von 0,8 Bar sorgt. Nach Beendigung der Verdüsing wurde durch Überstreichen mit Wasserdampf und unter Beibehaltung des Druckes von 0,8 Bar 30 min. lang Methanol abgetrieben. Die entstehenden Fibridsuspension wurde durch eine Bodenklappe entnommen und auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 % zentrifugiert.

10 20 Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche der erhaltenen Fibride wurde eine Probe gefriergetrocknet und mittels BET-Methode mit Argon gemessen. Die spezifische Oberfläche betrug $73 \text{ m}^2/\text{g}$, der Mahlgrad 50 °SR.

15 25 Bei der vorher beschriebenen Faserklassierung wurden folgende Fraktionen bestimmt:

Rückstand 1,2 mm : 0 %

Rückstand 0,4 mm : 17 %

Rückstand 0,12 mm: 54 %

30 Durchlauf 0,12 mm: 29 %

Mit diesen Fibriden werden auf einem Rapid-Köthen-Blattbildungsgerät Papierblätter von 160 g/m^2 herge-

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

stellt. An diesen Blättern wurde eine Reißfestigkeit von 14,3 N/mm² gemessen.

Vergleichsversuch 1

5

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 2 kg des gleichen Copolymeren in 20 l Methyläthylketon unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gelöst und durch die gleiche Düse in den gleichen Behälter verdüst, wobei 10 ebenfalls ein Druck von 0,8 Bar aufrechterhalten wurde. Das entstandene Produkt bestand ausschließlich aus kontinuierlichen Plexusfäden, die in dieser Form nicht 15 zur Papierherstellung geeignet waren. Daher wurde eine Probe mittels eines Scheibenrefiner in 6 Durchgängen zerkleinert. An den so hergestellten Fibriden wurden folgende Werte gefunden.

	Spez. Oberfläche	:	39 m ² /g
	Mahlgrad	:	27°SR
20	Faserklassierung:		
	Rückstand 1,2 mm	:	3 %
	Rückstand 0,4 mm	:	4 %
	Rückstand 0,12 mm	:	26 %
	Durchlauf 0,12 mm	:	67 %
25	Reißfestigkeit des Blattes (160 g/m ²)	:	0,37 N/mm ²

Auch bei Reduzierung der Polymerkonzentration auf 0,01 kg/l entstanden für die Papierherstellung ungeeignete 30 Plexusfäden.

Vergleichsversuch 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Die Lösungsmittelzusammensetzung betrug jedoch 5 l Methanol und 15 l Wasser. Es entstanden ausschließlich Plexusfäden, die 35 in dieser Form nicht für die Papierherstellung geeignet waren.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 18 - 19.

2947490

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Der RSV-Wert des verwendeten Polymeren lag jedoch bei 1,0 dl/g und die Lösungsmittelzusammensetzung betrug 15 l Methanol und 5 l Wasser. An den erhaltenen Fibriiden wurden folgende Werte gemessen:

Spez. Oberfläche : 98 m^2/g

Mahlgrad : 61° SR

Faserklassierung:

10 Rückstand 1,2 mm : 0 %

Rückstand 0,4 mm : 5 %

Rückstand 0,12 min : 55 %

Durchlauf 0,12 mm : 40 %

Papierreißfestigkeit : 13,2 N/mm²

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, statt Methanol wurde Isopropanol verwendet. An den erhaltenen Fibriden wurden folgende Werte gemessen:

$$20 \quad \text{Spur-Oberfläche} : 108 \text{ m}^2/\mu$$

Mobile wind - 62.8 dB

Manigrad : 68 SK

Faserklassierung

Rückstand 1,2 mm : 0 8

25 Rückstand 0,4 mm : 4 8

Rückstand 0,12 mm : 24 %

Durchlauf 0,12 mm : 66 %

Papierreißfestigkeit : 11,7

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED